

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of )  
                                  )  
                                  )  
Akio KIKKAWA et al.        )  
                                  )  
Application No.: (unassigned) )  
                                  )  
                                  )  
Filed: August 5, 2003        )  
                                  )  
For: PROCESSING METHOD FOR HIGH )  
    PRESSURE GAS CONTAINER AND )  
    HALOGEN CONTAINING GAS )  
    FILLED IN SAID CONTAINER )

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

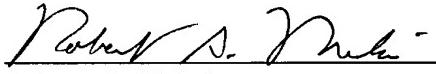
1. Japanese Patent Application No. 2002-226955, filed August 5, 2002;
2. Japanese Patent Application No. 2003-040562, filed February 19, 2003; and
3. Japanese Patent Application No. 2003-040563, filed February 19, 2003.

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: August 5, 2003

By:   
Robert G. Mukai  
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月 5日  
Date of Application:

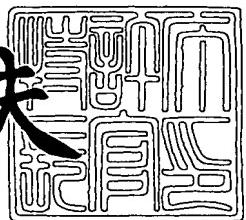
出願番号 特願2002-226955  
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP2002-226955]

出願人 三井化学株式会社  
Applicant(s):

2003年 7月 25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0001422  
【提出日】 平成14年 8月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内  
【氏名】 原田 功  
【特許出願人】  
【識別番号】 000005887  
【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
【氏名又は名称】 三井化学株式会社  
【代表者】 中西 宏幸  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005278  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 砥材及びそれを用いた研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 砥材の総重量に対し、Si化合物の含有量が10wt%未満であることを特徴とする砥材。

【請求項2】 砥材の主たる成分が、ダイヤモンド、ジルコニア又はアルミナであって、平均粒径が、1～20mm $\phi$ であることを特徴とする請求項1記載の砥材。

【請求項3】 砥材の主たる成分が、ダイヤモンド、ジルコニア又はアルミナであって、平均粒径が、1～20mm $\phi$ の大粒と1～100μmの細粒を混合したものであることを特徴とする請求項1記載の砥材。

【請求項4】 請求項1～3いずれかに記載の砥材を用いることを特徴とする金属製容器内面の研磨方法。

【請求項5】 最終研磨時に請求項1～3いずれかに記載の砥材を使用することを特徴とする請求項4に記載の研磨方法。

【請求項6】 金属製容器がフッ素系ガス充填用容器であることを特徴とする請求項4又は5に記載の研磨方法。

【請求項7】 金属製容器の形状が円筒状で、材質が鉄-マンガン鋼、鉄-クロム-マンガン鋼、ステンレス鋼、ニッケル鋼又はアルミニウム合金鋼から選ばれるものであることを特徴とする請求項3～6いずれかに記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は砥材およびそれを用いたフッ素系ガスの充填容器の研磨方法に関する

。 【従来の技術】

フッ素系ガスは、半導体のドーピング剤、ドライエッチング剤やCVD装置のクリーニングガスとして使用されているが、これらの用途に使用されるフッ素系ガスは高純度のものが要求される。

これらの多くのガスは通常高圧ガス取締り法規に基づく容器が使用され、その際

の水圧による耐圧検査で、水分が内面に付着しこれを乾燥によって除去している。しかしこれらの容器の内面粗度の荒いものは、乾燥を強化しても完全に水分を除去できず、フッ素系ガスを充填後、H<sub>2</sub>OやHFが生成し、純度低下の原因となっていた。

そこで、これらの容器の内面粗度を平滑化する方法として、砥材を用いて内面を研磨する方法が知られるようになった。

しかし、この内面の研磨に使用する砥材には、種々のものが使用されているが、中には内面洗浄しても砥材が微量に残存し、残存物とフッ素系ガスが充填後に反応し、製品の純度を低下させるという問題があった。

### 【解決課題】

本発明はフッ素系ガスの純度低下を起こさない金属製容器の研磨方法を提供することを目的とする。

### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、充填後のフッ素系ガス純度の低下を防止する方法について鋭意検討を重ねた結果、内面の研磨に使用する砥材に着目し、フッ素系ガス純度の低下を防止できる砥材を見出し本発明を完成するに至ったものである。

即ち本発明は、

(1) 砥材の総重量に対し、Si化合物の含有量が10wt%未満であることを特徴とする砥材。

(2) 砥材の主たる成分が、ダイヤモンド、ジルコニア又はアルミナであって、平均粒径が、1～20mmφであることを特徴とする(1)記載の砥材。

(3) 砥材の主たる成分が、ダイヤモンド、ジルコニア又はアルミナであって、平均粒径が、1～20mmφの大粒と1～100μmの細粒を混合したものであることを特徴とする(1)記載の砥材。

(4) (1)～(3)いずれかに記載の砥材を用いることを特徴とする金属製容器内面の研磨方法。

(5) 最終研磨時に(1)～(3)いずれかに記載の砥材を使用することを特徴とする(4)に記載の研磨方法。

(6) 金属製容器がフッ素系ガス充填用容器であることを特徴とする(4)又は(5)に記載の研磨方法。

(7) 金属製容器の形状が円筒状で、材質が鉄-マンガン鋼、鉄-クロム-マンガン鋼、ステンレス鋼、ニッケル鋼又はアルミニウム合金鋼から選ばれるものであることを特徴とする(4)～(6)いずれかに記載の研磨方法。

#### 【発明の実施の形態】

本発明に於いてフッ素系ガスとは、フッ素原子を含有し、常温に於いて圧縮ガス又は液化ガスの状態のものをいう。

特に本発明は、半導体のドーピング剤、ドライエッチング剤やCVD装置のクリーニングガスの用途として使用される $\text{NF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{GeF}_4$ 、 $\text{WF}_6$ 等の高純度が要求されるフッ素系ガス用金属製容器に好適に適用される。

本発明の砥材は、砥材の総量に対し、 $\text{Si}$ 化合物の含有量が10wt%未満、好ましくは1wt%未満、より好ましくは100wtppm未満の砥材が用いられる。砥材は2種以上の混合物であってもよい。

具体的には、硬度の硬いダイヤモンドやジルコニアが好適であり、比較的安価なアルミナ単体も好ましい。

また、これらを組み合わせたものでもよく、更にシリカを加えた砥材であってもよいが、シリカは砥材の総量に対し、10wt%未満である必要がある。

容器内面の粗度の指標として、凹部と凸部の差をミクロンの単位で表し、その数値の語尾にSを付けて表す。

従って、数値の低いほどより平滑な面であることを示し、平滑化することにより、容器由来のパーティクルの発生を防止することが出来る。

パーティクルとは微細な固体で、容器製造時にゴミ、塵などが凹凸の隙間等付着したものが、ガス充填後ガス部に浮遊しているものである。

このパーティクル発生の防止のため、高純度フッ素系ガスを充填する金属製容器は、内面が1S程度に平滑化したものが要求され、通常は25S～6S容器を、3～1S程度まで研磨を行う。

1Sグレードまで研磨する場合は、比較的柔らかいアルミナとシリカを主成分と

する砥材を用いるのが好ましい。Si化合物が10wt%を超える砥材を使用し研磨した場合、研磨後に水又は溶剤で洗浄し乾燥したのちも、砥材の一部が容器内面に残存する。

特に、最終研磨時に、Si化合物が10wt%を超える砥材を使用し研磨した場合、容器内面に残存する量がより増加する。そしてフッ素系ガスを充填した後、残存した砥材のSi化合物と反応し、SiFxガスが容器内部で生成し、ガスの純度を低下させる。

そして、生成したSiFxガスは半導体用途として使用する際、フッ素系ガスと共に細密フィルターを通過し、半導体製造用のチャンバーに導入され、半導体の性能に悪影響を及ぼす。

砥材の粒径は、特に限定するものではないが、効率よく研磨する方法として、粒径の異なる数種の砥材を組み合わせて使用することも可能である。好ましくは砥材の平均粒径が、1～20mm $\phi$ の球形の大粒であり、更に好ましくは平均粒径が1～20mm $\phi$ の球形の大粒と1～100μmの微粒子粉を組み合わせて使用することで内面の研磨を一層効果的に行うことが出来る。

次に容器の研磨方法について詳細に述べる。

研磨方法は、砥材を容器に入れたのち、砥材がこぼれないように密栓し、容器を横転した状態で流星運動の回転を加える、所謂バレル研磨法によって容器自身に自転と公転運動を与え、砥材が容器内部で重力を掛けながら流動することによって内面を研磨する。

従って容器の形状は円筒状であることが望ましい。

また、高圧充填する容器にあっては、高圧ガス取締法に基づく形状、即ち円筒状の容器を使用しなければならない。

更には、砥材に純水や、酸化性溶液、アルカリ性溶液、或いは界面活性剤を添加した水等を加えて研磨することも、本発明に於いて何ら差し支えはない。

使用する容器の材質も、高圧充填する容器にあっては金属製の容器が好ましく使用される。

フッ素系ガスの充填容器として好ましい材質は、鉄-マンガン鋼、鉄-クロム-マンガン鋼ステンレス鋼、ニッケル鋼、アルミニウム合金鋼が挙げられる。

### 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

#### 実施例 1

内面粗度 25S の鉄-マンガン鋼の、47L 容量の高圧用目継ぎなし容器 1 に、砥材としてほぼ球状で直径 5mm φ と 3mm φ のアルミナ砥材 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 99.9wt%、 $\text{SiO}_2$ : 50wtppm) 各 5kg を入れ、更に純水を 1Kg 入れて、上部のバルブ接続用ねじ部に密栓 2 をした。この容器を横倒しにして研磨装置 4 にセットし、研磨装置を起動して研磨を開始した。

1 時間研磨したのち、砥材を取り出して、イソプロピルアルコールで洗浄した。この方法によって内面粗度 3S グレードに研磨できた。

更に容器内部を乾燥  $\text{N}_2$  で置換した後、バルブ 3 を取り付け、100~200°C の乾燥器に入れて、内部を真空引きしながら、2 時間乾燥を行った。

室温まで冷却後、99.999 Vol% の高純度  $\text{NF}_3$  ガスを 10 MPa 充填した。充填日から、1 日後、7 日後、30 日後にこの充填した  $\text{NF}_3$  ガス 190NL を、0.01 μm の金属フィルターを通したのち、超純水 200g にバーリングして、F 及び Si、Al の金属分析を行った。

その結果、経時的变化はなかった。結果を表 1 に示す。

尚、分析値は  $\text{NF}_3$  ガスの重量ベースに換算し、算出した値である。

#### 実施例 2

砥材を、球状で直径 3mm φ のアルミナシリカ系砥材 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 91wt%、 $\text{SiO}_2$ : 9wt%) 10kg と、平均粒子径 50 μm のアルミナ粉 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 99.8wt%、 $\text{SiO}_2$ : 100wtppm) 300g に変更した以外は実施例 1 と同様な方法で研磨処理を行った。

この方法によって内面粗度 2S グレードに研磨できており、金属分析も実施例 1 と同様に行った。

その結果、経時的变化はなかった。結果を表 1 に示す。

尚、分析値は  $\text{NF}_3$  ガスの重量ベースに換算し、算出した値である。

#### 実施例 3

砥材を、球状で直径 3mm φ のアルミナシリカ系砥材 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 91wt%、 $\text{SiO}_2$ : 9wt%) 10kg に変更し、また純水の替わりに 0.05N の KOH 水溶液 1Kg を

加え、更には研磨時間を2時間とした以外は実施例1と同様な方法で研磨処理を行った。内面粗度は1Sグレードであった。金属分析を実施例1と同様に行つたが、経時的変化はなかった。尚、分析値はN F<sub>3</sub>ガスの重量ベースに換算し、算出した値である。

#### 比較例1

砥材を、球状で直径3mmφのアルミナシリカ系砥材 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:80wt%、SiO<sub>2</sub>:20wt%) 10kgと、平均粒子径50μmのアルミナシリカ粉 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:80wt%、SiO<sub>2</sub>:20wtppm) 30.0gに変更した以外は実施例1と同様に研磨処理を行つた。内面粗度は2Sグレードであった。金属分析を実施例1と同様に行つたが、7日後からSi及びFの値が増加した。結果を表1に示す。

尚、分析値はN F<sub>3</sub>ガスの重量ベースに換算し、算出した値である。

#### 比較例2

砥材を、球状で直径3mmφのアルミナシリカ系砥材 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:70wt%、SiO<sub>2</sub>:30wt%) 10kgに変更し、更に0.05NのKOH水溶液1kgを加えた以外は実施例1と同様に研磨処理を行つた。内面粗度は2Sグレードであった。金属分析を実施例1と同様に行つたが、充填後1日目からSi及びFの値が増加した。結果を表1に示す。

尚、分析値はN F<sub>3</sub>ガスの重量ベースに換算し、算出した値である。

【表1】

				実施例		比較例			
条 件	砥 材	アルミナボール	5mm φ	1	2	3	1	2	
			3mm φ	5Kg					
		アルミナ粉		300g	300g				
		アルミナ/シリカ	3mm φ	SiO <sub>2</sub> =9wt%		10Kg	10Kg		
				SiO <sub>2</sub> =20wt%			10Kg		
				SiO <sub>2</sub> =30wt%				10Kg	
		アルミナ/シリカ粉		SiO <sub>2</sub> =20wt%			300g		
		純水		1Kg	1Kg		1Kg		
		0.05N KOH				1Kg		1Kg	
		結果 SiFx増加量	1日目	Si (wt ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8
				F (wt ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.8
				Al(wt ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
			7日目	Si (wt ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	2.3
				F (wt ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	1.1	4.2
				Al(wt ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
			30日目	Si (wt ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	2.5	4.1
				F (wt ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	5.2	7.6
				Al(wt ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

## 【発明の効果】

半導体のドーピング剤、ドライエッチング剤やCVD装置のクリーニングガスとして使用される高純度のフッ素系ガスを提供するため、研磨された容器を使用し、更にその研磨に使用する砥材に、Si化合物成分が10wt%未満の砥材を用いることで、充填後にSiFxの生成を防止する方法を見出し、半導体製造に際し半導体の性能に悪影響を及ぼすことなく、充填後のガス純度の低下を防止しすることが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】ボンベの概略図

【図2】研磨装置の概略図

1. 容器本体

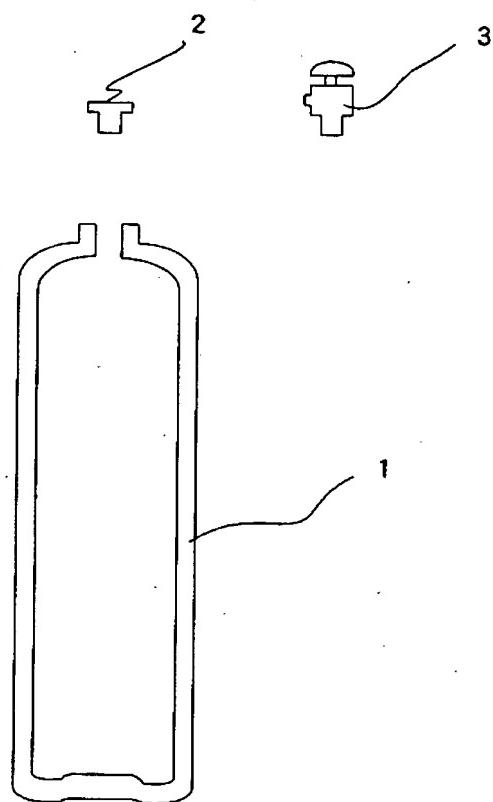
2. 密栓

3. バルブ

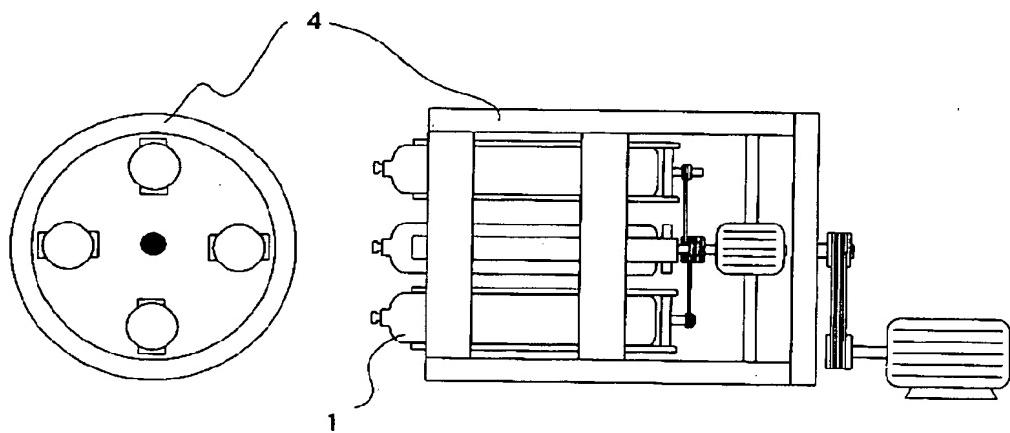
4. 研磨機

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約書】

【解決課題】 フッ素系ガスの純度低下を起こさない金属製容器の研磨方法を提供する。

【解決手段】 半導体のドーピング剤、ドライエッチング剤やCVD装置のクリーニングガスとして使用される高純度のフッ素系ガスを提供するため、容器の内面を研磨し、更にその研磨に使用する砥材に、Si化合物成分が10wt%未満の砥材を用いることを特徴とする研磨方法によって、該フッ素系ガス充填後に容器内でのSiFxの生成を防止する。

【選択図】 なし

特願2002-226955

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 三井化学株式会社